

Chapitre III

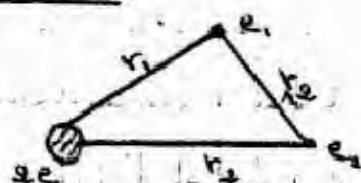
Les atomes polyélectroniques

• la chose la plus importante qu'il reste à faire est de voir si le dernier modèle retenu (Modèle ondulatoire) vérifié pour les atomes polyélectroniques.

• Pour vérifier cela, il faut en se servant des formules précédentes :

1°/ Atome d'Helium ($\text{He} (Z=2)$):

$${}^4_2\text{He}, Z=2 \rightarrow 2e^-$$



• Dans ce cas on a deux interactions :

- noyau - e^- : c'est une attraction.
- e^- - e^- : c'est une répulsion.

$$E_p = r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right)$$

$$E_p = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r} +$$

$$\hat{H} = - \underbrace{\left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right)}_{\hat{H}_1} - \underbrace{\left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right)}_{\hat{H}_2} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{\hat{H}_{12}}$$

• $\hat{H}\Psi = E\Psi$ devient complexe à résoudre d'où la nécessité de faire des approximations.

• 1^{ère} approximation : on néglige les répulsions entre les e^- .
Les deux e^- sont donc indépendants on a alors deux équations :

$$\hat{H}_1 \Psi_1 = E_1 \Psi_1 \quad \text{et} \quad \hat{H}_2 \Psi_2 = E_2 \Psi_2$$

• On a deux équations identiques à celle des hydrogénoides on obtient donc :

$$E_1 = E_2 = E_{\text{hydrogénoïde}} = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

$$E_1 = -13,6 \times \frac{4}{1} = -54,4 \text{ eV}$$

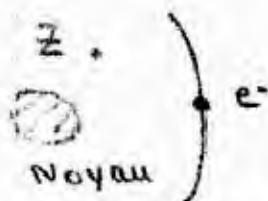
$$E_2 = -13,6 \times \frac{4}{4} = -13,6 \text{ eV}$$

• L'énergie totale de l'He à l'état fondamentales est :

$$E_T = -108,8 \text{ eV}$$

• Cette valeur est très différente de la valeur expérimentale - 79,4 eV, on peut donc en conclure que l'on ne peut se permettre de négliger les interactions entre e^- .

2^{ème} approximation de SLATER : lorsqu'il y a un seul e^-



(e, par exemple) il est soumis à l'attraction de la charge Z_e du noyau.

• Lorsqu'il y a $2e^-$ (e_1 et e_2 par exemple) ou la présence de e_1 entre le noyau et e_2 l'action du noyau sera affaiblie pour e_2 . C'est ce qu'on appelle l'effet écran. La charge du noyau sera équivalente à une charge effective $Z_e^* < Z_e$.
 Z_e^* : charge fictive ou apparente.

• On dit que e_1 fait écran sur e_2 . e_1 absorbe une partie de la charge Z_e .



Règle de SLATER :

$$Z^* = Z - \sigma \quad E_i = -13,6 \cdot \frac{Z^{*2}}{n^2}$$

• σ : constante d'écran.

• Pour He, $Z = 2$; $\sigma = 0,31$ interaction ($1s-1s$).

$$E_1 = E_2 = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^2} = -13,6 \times \frac{(2-0,31)^2}{1^2} \\ = \boxed{-38,84 \text{ eV}}$$

$$E_T(\text{He}) = E_1 + E_2 = -77,7 \text{ eV}$$

• Cette valeur est donc proche de la valeur expérimentale.

2°/ Atomes à plusieurs e^- :

• Les atomes contiennent plus d' e^- que de ${}^1\text{H}$, l'éq de Schrödinger est encore plus difficile à résoudre.

• On utilise aussi l'approximation de SLATER. Dans ce cas chaque e^- de l'atome peut être décrit indépendamment par une fct d'onde ψ_i et pour tenir compte de l'influence des autres e^- (plusieurs électrons), on considérera que l' e^- n'est pas soumis à la charge réelle du noyau fictive Z^* telle que $Z^* = Z - \sum_j \sigma_j$.

$$\boxed{Z^* = Z - \sum_j \sigma_j}$$

σ_j : constante d'écran d'un e^- sur l' e^-_i , on a donc pour chaque e^-_i :

$$\boxed{E_i = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}}$$

et

$$\boxed{E_T = \sum E_i}$$

Remarque :

• SLATER remplace n par n^* , nombre quantique principale apparent de calcul de Z^* , et n^* nécessite la connaissance de la configuration électronique de l'atome.

3°/ Configuration électronique :

• des atomes c'est la façon dont les Z e^- sont distribués dans les orbitales.

• l'atome est constitué de plusieurs niveaux énergétique définis par les nombres quantiques n, l, m .

• Chaque c.a est représenté une case quantique, elle peut alors contenir :

- Soit $1e^-$: c'est une facame électronique

* $1e^-$: c'est un e^- célibataire.

* $2e^-$: c'est un doublet.

• Exemples :

• $1s$ \square 1.OA $n=1; l=0; m=0$.

• $2s$ \square 1.OA $n=2; l=0; m=0$.

• $2p$ $\square \square \square$ 3.OA $n=2; l=1; m = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$.

• $3d$ $\square \square \square \square \square$ 5.OA $n=3; l=2; m = -2, -1, 0, 1, 2$.

• $4f$ $\square \square \square \square \square \square \square$ 7.OA $n=4; l=3; m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

• Dans chaque sous-couche, définie par la valeur de l , le nombre d'orbitale est égale au nombre de valeurs possibles de m .

• $l=0 \Rightarrow m=0 \Rightarrow 1$ orbitale (s).

• $l=1 \Rightarrow m = -1, 0, 1 \Rightarrow 3$ orbitales (p).

• $l=2 \Rightarrow m = -2, -1, 0, 1, 2 \Rightarrow 5$ orbitales (d).

• $l=3 \Rightarrow m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \Rightarrow 7$ orbitales (f).

3°/ Configuration électronique des atomes

a) principe d'exclusion de Pauli

Deux e^- d'un atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques tous identiques

Exemples :

$2s^1$ $\boxed{\uparrow}$ $1e^-$ célibataire

$2s^2$ $\boxed{\uparrow \downarrow}$ $2e^-$ appariée, leur spin sont antiparallèles

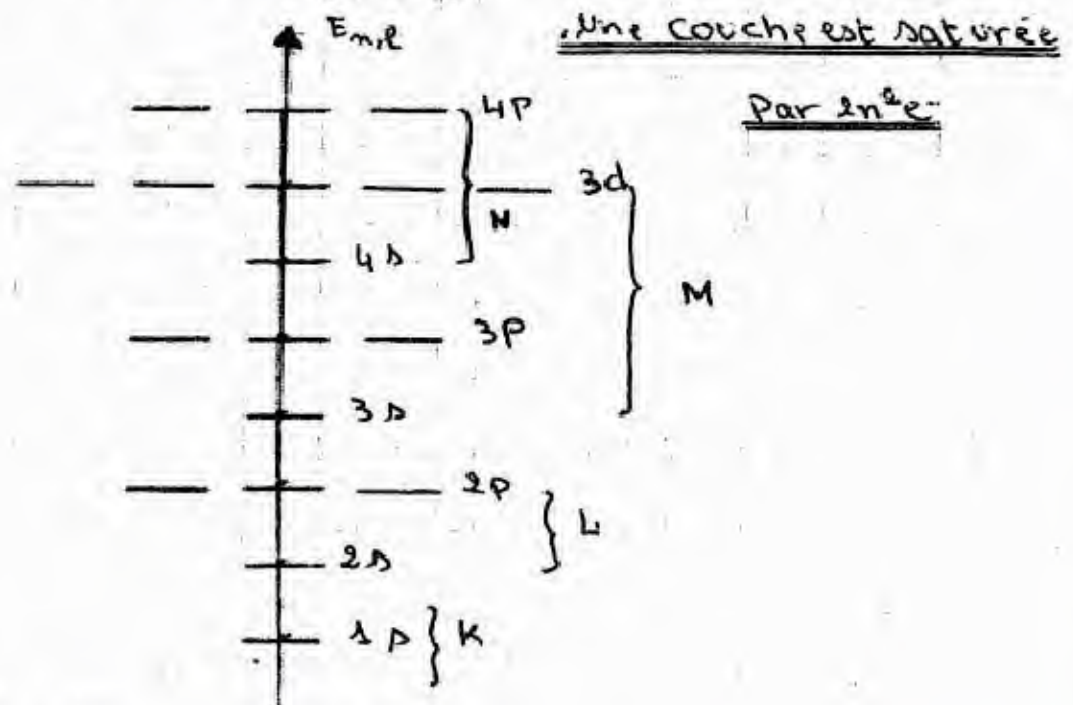
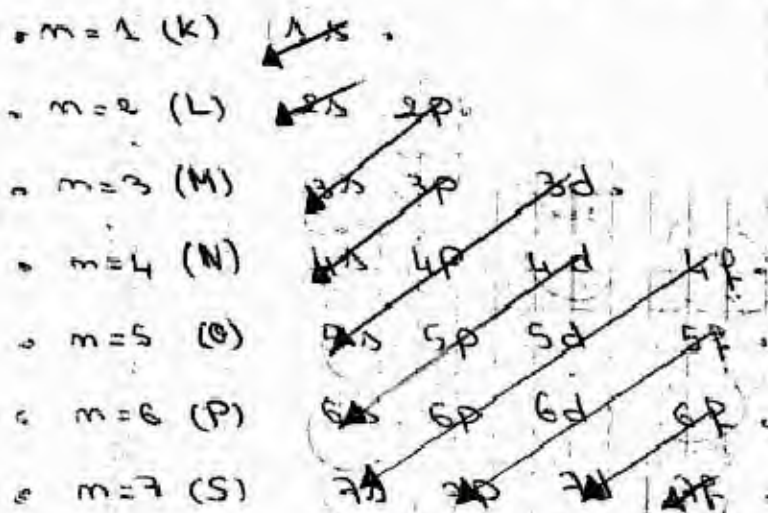
$\uparrow s = +\frac{1}{2}$ et $\downarrow s = -\frac{1}{2}$

- (1) $n=2, l=0, m=0, \Delta=1/2$
- (2) $n=2, l=0, m=0, \Delta=-1/2$

b) - Principe de stabilité Règle de Klechowsky:

• Les e^- occupent les O.A les plus stables, c.à.d. celles de plus basses énergies.

• Dans un atome, l'ordre de remplissage des O.A est celui pour lequel la somme $(n+l)$ est croissant. Si 2 O.A ont le m^{ême} $(n+l)$ on remplit en premier celui qui a n petit.

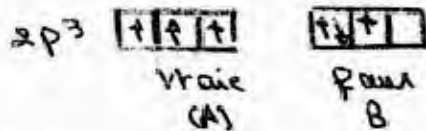


c) - Règle de Hund:

• Les e^- se placent d'abord à raison de un par case, et ne

se placent en doublet que si ils sont plus nombreux que les cases.

• les e- célibataires doivent être maximisés dans une même sous-couche.



• l'énergie de l'état (A) est inférieure à celle de l'état (B)

• les règles données ci-dessus correspondent à l'état fondamental est non excité.

• un atome est dit à l'état excité lorsqu'un de ses e- passe d'un niveau à un niveau supérieur, son énergie est supérieure à celle de l'état fondamental

Exemple:

• $Z = 6$.

• $1s^2 2s^2 2p^2$

• Etat fondamental:

↑↓

↑↓

↑	↑
---	---

• Etat excité:

↑↓

↑

↑	↑	↑
---	---	---

d) Exemples et exceptions:

• Li ; $Z = 3$; $1s^2 2s^1$

• B ; $Z = 5$; $1s^2 2s^2 2p^1$

• F ; $Z = 9$; $1s^2 2s^2 2p^5$

• N ; $Z = 11$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

• K ; $Z = 19$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

• Sb ; $Z = 51$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$

• Il existe des exceptions où ces règles ne sont pas respectées en raison essentiellement du voisinage des niveaux $4s 3d$ et $5s 4d$.

• $_{20}\text{Ca}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 4s^2$

• $_{21}\text{Sc}$: " " " " " " $3d^1$

• $_{22}\text{Ti}$: " " " " " " $3d^2$

• $_{23}\text{V}$: " " " " " " $3d^3$

24 Cr :	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ⁴ (fausse)
	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ¹	3d ⁵ (correcte)
25 Mn :	4s ²	3d ⁵
26 Fe :	4s ²	3d ⁶
27 Co :	4s ²	3d ⁷
28 Ni :	4s ²	3d ⁸
29 Cu :	4s ²	3d ⁹
	exception 4s ¹	3d ¹⁰

- Cette irrégularité est due au fait que l'atome gagne en stabilité lorsque la sous-couche d est à moitié remplie ou totalement remplie.

* e) - Calcul des charges apparentes Z_i^*

On a vu que la charge effective Z_i^* , pour une i est donnée

par :

$$Z_i^* = Z - \sum_j \sigma_j$$

- où σ_j est la constante d'écran due à un e- j, sur l'e- i, pour calculer Z_i^* , Slater a classé les e- d'un atome en groupes.

e- : (1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d), (4f), (5s, 5p)

groupe : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8.

- et a proposé des valeurs pour les constantes d'écran σ_j .

- Si $j > i \Rightarrow \sigma_j = 0$

- Si $j = i \Rightarrow \sigma_j = 0,35$ sauf pour $i = j = 1$ alors $\sigma_j = 0,3$

- Si $j < i \Rightarrow \sigma_j = 1$ sauf dans le cas $i = 1$ à (s ou p)

avec $\Delta n = 1$, alors $\sigma_j = 0,85$

- Les règles peuvent être données sous forme de tableau.

$i \backslash j$	(1s)	(2s, 2p)	(3s, 3p)	(3d)	(4s, 4p)	(4d)	(4f)	(5s, 5p)
(1s)	0,31	0	0	0	0	0	0	0
(2s, 2p)	0,85	0,35	0	0	0	0	0	0
(3s, 3p)	1	0,85	0,35	0	0	0	0	0
(3d)	1	1	1	0,35	0	0	0	0
(4s, 4p)	1	1	0,85	0,85	0,35	0	0	0
(4d)	1	1	1	1	1	0,35	0	0
(4f)	1	1	1	1	1	1	0,35	0
(5s, 5p)	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

• Pour améliorer la concordance entre les énergies réelles et les énergies calculées, SLATER introduit le nombre quantique apparent n^* , dont voici les valeurs.

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

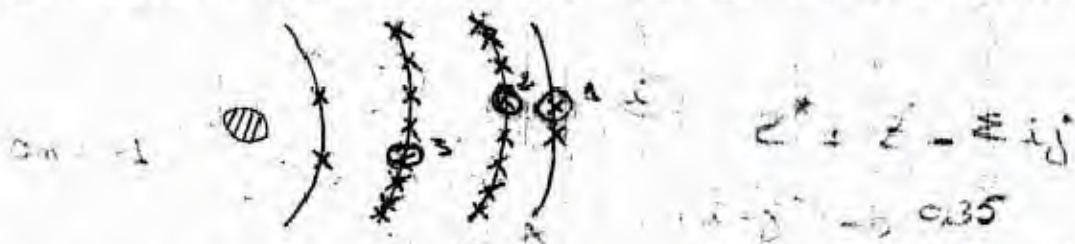
Exemple : Calcul de E_T de Ca ($Z=20$) :

• Conf. élect : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

$$E_i = -13,6 \times \frac{Z_i^{*2}}{n^{*2}}$$

• Groupe de Slater : $(1s) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (4s^2)$.

• On calcule Z^* pour chaque e^- . Pour ce faire on respecte les groupes de Slater et on commence par la couche externe.



• Pour une e^- 4s :

$$Z^* = Z - \sum_{i,j} s_{ij}$$

$$s_{ij} = 0,35$$

$$s_{ij} \rightarrow 0,85$$

$$Z_{4s}^* = 20 - (2 \times 0,35) - (8 \times 0,85) - (8 \times 1) - (2 \times 1) = 2,85$$

$$E_i(4s) = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13,6 \times \frac{(2,85)^2}{(3,7)^2} = -8,07 \text{ eV}$$

• Pour une e^- (3s 3p) :

$$Z_i^* (3d3p) = 20 - (7 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) = \boxed{8,75}$$

$$E_i (3d3p) = -13,6 \times \frac{(8,75)^2}{3^2} = \boxed{-115,69 \text{ eV}}$$

* Pour un $e^- (2d2p)$:

$$Z_i^* (2d2p) = 20 - (7 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = \boxed{15,85}$$

$$E_i (2d2p) = -13,6 \times \frac{(15,85)^2}{2^2} = \boxed{-854,15 \text{ eV}}$$

* Pour un $e^- (1s)$:

$$Z_i^* (1s) = 20 - (1 \times 0,31) = 19,69$$

$$E_i (1s) = -13,6 \times \frac{(19,69)^2}{1^2} = -5272,67 \text{ eV}$$

• l'énergie totale de l'atome de La sera :

$$E_T = 2 \times E_i (1s) + 8 \times E_i (2d2p) + 8 \times E_i (3d3p) + 2 E_i (4s)$$

$$= (2 \times 5272,67) + (8 \times 854,15) + (8 \times 115,69) + (2 \times 8,07)$$

$$= -18320 \text{ eV} = \boxed{-18,32 \text{ KeV}}$$

Conclusion :

• Les valeurs des énergies calculées par l'application de SLATER sont proches des valeurs expérimentales.



ETUSUP.com

Programmmation
Cours
Electricité
Physique
Résumés
Analyse
Livres
Exercices
Contrôles Continus
Langues
Thermodynamique
Multimedia
Divers
Economie
Travaux Dirigés
Chimie Organique
Informatique
Optique
Chimie
Diapo
Algèbre
Corrigés
Mathématiques
Mécanique
Travaux Pratiques
Droit

et encore plus..